

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

# PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 228 452 A1

4(51) B 01 D 13/04  
B 01 D 39/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 D / 269 407 7 (22) 13.11.84 (44) 16.10.85

(71) Forschungsinstitut für Textiltechnologie, 9054 Karl-Marx-Stadt, Annaberger Straße 240, DD  
(72) Heinze, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Göckeritz, Heidrun, Dipl.-Ing.; Balke, Manfred, Dipl.-Ing.; Morgenstern, Horst, Dipl.-Chem.; Blumberg, Stephan, Dr. Dipl.-Chem.; Franke, Knut, Dipl.-Ing., DD

(54) **Textiler Schichtstoff mit spezifischen Stofftrenneigenschaften und Verfahren zu seiner Herstellung**

(57) Die Erfindung betrifft einen textilen Schichtstoff und ein Verfahren zu seiner Herstellung. Der Schichtstoff soll spezielle Trenneigenschaften für wässrige Mehrkomponentenlösungen besitzen und zusammen mit einem membranbildenden Polymer für verschiedene Trennprozesse einsetzbar sein. Es ist Ziel und Aufgabe der Erfindung, einen Schichtstoff mit einem spezifischen Schichtaufbau zu entwickeln, der spezielle Stofftrennaufgaben erfüllt, die aufgebrachte polymere Membranschicht bei Druckbelastung gegen Druckverformungen schützt und eine gute Ableitung des Permeats gewährleistet. Erfindungsgemäß werden in ein Rechts-Links-Kettengewirke oder einen Schichtverbundstoff nach einer chemischen Versteifung von der Rückseite her Füllstoffe eingelagert, die nach Aufbringen eines membranbildenden Polymers auf die Oberseite wieder ausgewaschen werden. Der erfindungsgemäße Schichtstoff wird in der Wasseraufbereitung verschiedener Industriezweige eingesetzt.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

**Erfindungsansprüche:**

1. Textiler Schichtstoff mit spezifischen Stofftrenneigenschaften aus einem textilen Flächengebilde mit Permeatleitereigenschaften und einem membranbildenden Polymer, gekennzeichnet dadurch, daß eine asymmetrische polymere Membranschicht in der relativ glatten Oberseite eines chemisch versteiften und abseitig mikroprofilierter textilen Flächengebilde mit typischen Permeatleitereigenschaften und blockierten Poren verankert ist.
2. Textiler Schichtstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das abseitig mikroprofilierte textile Flächengebilde mit typischen Permeatleitereigenschaften ein Rechts-Links-Kettengewirke aus Polyesterseite feiner 20 tex ist, das aus mindestens 2 Fadensystemen besteht und nach einer chemischen Verfestigung eine Maschenreihenanzahl von mindestens 150/10 cm sowie eine Maschenstäbchenanzahl von mindestens 100/10 cm aufweist.
3. Textiler Schichtstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das abseitig mikroprofilierte textile Flächengebilde mit typischen Permeatleitereigenschaften ein Schichtverbundstoff ist aus einem verdichteten wasserstrahlverfestigten Vliesstoff aus Polyesterfasern und einem Rechts-Links-Kettengewirke aus Polyesterseite feiner 7,6 tex, das aus mindestens zwei Fadensystemen besteht und nach einer chemischen Versteifung eine Maschenreihenanzahl von höchstens 150/10 cm sowie eine Maschenstäbchenanzahl von höchstens 100/10 cm aufweist.
4. Textiler Schichtstoff nach den Ansprüchen 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß als chemische Versteifungsmittel mit guter Permanenz gegenüber Langzeitwassereinwirkung Kunststoffe auf Basis von ungesättigten Polyesterharzen, Epoxidharzen oder Melaminformaldehydharzen eingelagert sind.
5. Verfahren zur Herstellung eines textilen Schichtstoffes gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß in das abseitig mikroprofilierte textile Flächengebilde von der mikroprofilierten Seite her Füllstoffe eingelagert werden, die bis zu 95%, vorzugsweise zwischen 60–80% des Querschnittes die vorhandenen Poren temporär blockieren, die die Verankerung des membranbildenden Polymers vorwiegend auf die relativ glatte Vorderseite beschränken und die nach Ausbildung der asymmetrischen Membranschicht durch Auswaschen mit Wasser wieder entfernt werden.
6. Verfahren zur Herstellung eines textilen Schichtstoffes nach den Ansprüchen 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß die Poren durch feinteilige, wasserunlösliche anorganische Füllstoffe, wie beispielsweise Kaolin, Gesteinsmehl, Schwerspat oder Kreide allein oder in Mischung temporär blockiert werden, die mit einem wasserlöslichen Bindemittel auf Basis von modifizierten Stärke- oder Cellulosederivaten, vorzugsweise mit einer viskosen Lösung von Carboxymethylcellulose versetzt, auf die mikroprofilierte Rückseite des chemisch versteiften Kettengewirkes appliziert und getrocknet werden.
7. Verfahren zur Herstellung eines textilen Schichtstoffes nach den Ansprüchen 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß die relativ glatte Oberseite des vorbehandelten porenblockierten Kettengewirkes auf einer Filmgießanlage mit einem membranbildenden Polymer versehen und nach Ausbildung der asymmetrischen Membranschicht der entstandene Schichtstoff in wäßrigen Flotten zur Entfernung der porenblockierenden Füllstoffe endbehandelt wird.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft einen textilen Schichtstoff mit spezifischen Trenneigenschaften für Permeatlösungen, der zusammen mit einem membranbildenden Polymer für verschiedene Trennprozesse eingesetzt werden kann.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Es ist bekannt, daß bei Stofftrennprozessen bevorzugt asymmetrische Membranen aus Polymermaterial eingesetzt werden, deren Aufbau dadurch charakterisiert wird, daß eine dünne, den Trennprozeß bestimmende Schicht definierter Porenweite von einer vergleichsweise starken, relativ porösen Stützschicht aus dem gleichen Polymermaterial getragen wird.

Die Herstellung solcher Membranen wird ausführlich in der Literatur und in der DE-OS 2058010 beschrieben, wobei die Nachteile dieser Membran im Herstellungsprozeß selbst und in der Anwendung besonders durch ungenügende mechanische Festigkeit auftreten.

Zur Vermeidung dieser Nachteile werden in den DD-PS 131 529 und 157046 Herstellungsverfahren für asymmetrische Membranen beschrieben, die als zusätzliche Stützschicht eine Gewebe-, Gewirke-, Papier- oder Vliesunterlage besitzen.

Durch diese Kombination der aktiven stofftrennenden Polymerschicht mit einem mechanisch beanspruchbaren Material werden zwar bestimmte Eigenschaften, wie Selektivität, mechanische Festigkeit und Stoffdurchsatz senkrecht zur Membranebene verbessert, der Gesamtwirkungsgrad wird jedoch weiterhin entscheidend durch die permeableitende Funktion eines zusätzlichen Materials bestimmt.

**Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines textilen Schichtstoffes, der neben spezifischen Stofftrenneigenschaften in Verbindung mit einem membranbildenden Polymer zugleich spezifische Eigenschaften zum Transport von Flüssigkeiten in der textilen Schicht, verbunden mit einer relativ hohen mechanischen Festigkeit aufweist. Aus diesen Eigenschaften resultieren sowohl verfahrenstechnische als auch fertigungstechnische Vorteile beim Einsatz dieses Schichtstoffes für Stofftrennaufgaben gegenüber den bisher eingesetzten Materialien, da sich die Anzahl der dem Wirkprinzip adäquaten Materialien auf den textilen Schichtstoff reduziert.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen textilen Schichtstoff herzustellen, der durch seinen spezifischen Schichtaufbau einerseits spezielle Stofftrennaufgaben erfüllt, die polymere Membranschicht gegenüber Druckverformung bei anliegenden Arbeitsdrücken schützt und die Ableitung des Permeats gewährleistet. Andererseits muß der Verbund eine hohe mechanische Festigkeit, Dimensionsstabilität, verbunden mit hervorragender Permanenz gegenüber Langzeitwassereinwirkung besitzen und fertigungstechnisch bei der Herstellung von Stofftrennvorrichtungen bedeutende Vorteile gegenüber der bisherigen Technik dazu aufweisen.

Stofftrennverfahren, bei denen die die Erfindung betreffenden Eigenschaften des textilen Schichtstoffes gefordert werden sind u.a.:

- Aufbereitungsanlagen für Trink-, Brauch- und Prozeßwässer (Entsalzungsanlagen)
- Aufbereitungsanlagen für Abwässer der Nahrungsmittelindustrie (Rückgewinnung von Wasserinhaltsstoffen, wie Proteine, Milchzucker, Stärke, Kohlehydrate und Fette)

- Aufbereitungsanlagen für Abwasser der chemischen und pharmazeutischen Industrie sowie von Galvanisierbetrieben und der Fotoindustrie (Rückgewinnung von Wasserinhaltsstoffen, wie Katalysatoren, Edelmetalle, Proteine, Antibiotika, Buntmetalle)
- Aufbereitungsverfahren für Abwasser der Textilindustrie (Rückgewinnung von Abwasserinhaltsstoffen, wie Kupfer, Lanolin, Farbstoffe, Pigmente, Stärke und Proteine).

Die Augabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine asymmetrische polymere Membranschicht in der relativ glatten Oberseite eines chemisch versteiften und abseitig mikroprofilierter textilen Flächengebilde mit typischen Permeateleitereigenschaften nach einer temporären Porenblockierung verankert wird. Als derartiges textiles Flächengebilde wird vorwiegend ein Rechts-Links-Kettengewirke aus Polyesterseite feiner 20 tex, bestehend aus mindestens zwei Fadensystemen mit einer Maschenreihenanzahl von mindestens 150/10cm und einer die Mikroprofilierung der Abseite bewirkenden Maschenstäbchenanzahl von mindestens 100/10cm nach einer chemischen Versteifung eingesetzt. Weiterhin ist ein Schichtverbundstoff aus einem verdichteten, wasserstrahlverfestigten Vliesstoff aus Polyesterfasern und einem Kettengewirke aus Polyesterseite feiner 7,6 tex, das aus mindestens zwei Fadensystemen besteht und nach einer chemischen Versteifung eine Maschenreihenanzahl von höchstens 150/10cm sowie eine Maschenstäbchenanzahl von höchstens 100/10cm aufweist, geeignet.

Das Kettengewirke enthält versteifend wirkende Kunststoffe mit guter Permanenz der Effekte gegenüber Langzeiteinwirkung. Als eingelagertes Versteifungsmittel werden vorzugsweise Kunststoffe auf Basis von ungesättigten Polyesterharzen, Epoxidharzen oder Melaminformaldehydharnen eingesetzt. In das dergestalt versteifte Kettengewirke werden von der Rückseite her feinteilige Füllstoffe zur Blockierung der Poren bis zu 95% vorzugsweise 60 bis 80% des Querschnittes eingelagert. Nach der aus diesem Grund vorwiegend auf der relativ glatten Vorderseite beschränkten Verankerung des membranbildenden Polymers und Ausbildung der asymmetrischen Membranschicht werden die Füllstoffe durch Auswaschen mit Wasser wieder entfernt.

Zu dieser temporären Blockierung der Poren werden feinteilige, wasserunlösliche anorganische Füllstoffe, wie beispielsweise Kaolin, Gesteinsmehl, Schwerspat oder Kreide allein oder in Mischung verwendet, wobei diese mit einem Bindemittel vom Typ wasserlöslicher Verdickungsmittel auf Basis von modifizierten Stärke- oder Cellulosederivaten, vorzugsweise mit einer viskosen Lösung von Carboxymethylcellulose angeteigt, auf die mikroprofilierte Rückseite des chemisch versteiften Kettengewirkes appliziert und getrocknet werden. Das Aufbringen des membranbildenden Polymers auf die relativ glatte Vorderseite des chemisch versteiften Kettengewirkes mit blockierten Poren findet auf einer Filmgießmaschine aus einem nichtwässrigen Lösungsmittelgemisch statt.

Bei der folgenden wässrigen Nachbehandlung und der abschließenden Temperung der ausgebildeten asymmetrischen Membranschicht in einem Wasserbad von 90°C werden Bindemittel und Füllstoffe restlos ausgewaschen. Der auf diese Weise erhaltene textile Schichtstoff besitzt spezifische Stofftrenneigenschaften, hohe Stabilität gegenüber Verformung beim Arbeitsdruck und gute Permeateleitereigenschaften.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1

Auf einer RL-Kettenwirkmaschine der Feinheit 28E wird ein zweifadensystemiges Kettengewirke aus Polyesterseite 7,6 tex mit 24 Elementarfäden in beiden Legeschienen mit folgender Bindung hergestellt:

Legeschiene 1 1-0/2-3//

Legeschiene 2 1-2/1-0//

Nach einem Waschprozeß wird unter Längszug getrocknet und bei 200°C fixiert. Danach erfolgt eine Imprägnierung mit einer Behandlungslösung, die aus 150 Teilen eines in Monostyrol gelösten ungesättigten Kondensationsproduktes aus Diolen und Dikarbonsäuren, 3 Teilen eines organischen Peroxides, wie z. B. Dibenzoylperoxid und 60–80 Teilen eines organischen Lösungsmittels, wie z. B. Äthylacetat, besteht. Zwischen zwei Stahlwalzen wird auf ca. 100% Flottenaufnahme abgequetscht und das Abdampfen des Lösungsmittels sowie die Kondensation des Harzes in einem Trockner bei 110–160°C während 8–5 min vorgenommen.

Zur Reduzierung der Restklebrigkeit des Harzes können der Flotte 1–3% eines hochaktiven Kieselsäureproduktes, wie z. B. Suprasil, zugesetzt werden. Die nach dem Kondensationsprozeß erhaltene Versteifung des Kettengewirkes bleibt auch bei Langzeitlagerung im Wasser bestehen.

Nach einem Rakelstreichen wird auf die mikroprofilierte Abseite des Kettengewirkes eine Mischung aus 50 GT Schlämmkreide, 35 GT einer 10%igen wässrigen Lösung eines Druckverdickungsmittels vom Typ Carboxymethylcellulose und 25 GT Wasser mit einer Trockenauflage von 265 g/m<sup>2</sup> aufgetragen und getrocknet.

Zur Erzeugung und Verankerung der asymmetrischen Membranschicht auf der relativ glatten Oberseite des Kettengewirkes wird eine Lösung von Cellulose-2,5-acetat in einem Gemisch aus 60% Aceton und 40% Formamid hergestellt. Die Lösung besitzt eine Polymerkonzentration von 18,5% und eine Viskosität von 26 PaS. Sie wird filtriert, entlüftet und anschließend auf einer Bandgießmaschine zu einem Membranfilm vergossen.

Als Gießunterlage findet das oben beschriebene Trägermaterial Verwendung. Es wird dem Gießschlitz mit gleicher Geschwindigkeit wie das umlaufende Band zugeführt.

Aufgrund der erfolgten Spezialbehandlung der mikroprofilierten Rückseite kann die zunächst noch flüssige Celluloseacetat-Lösung nicht in die blockierten Poren des Kettengewirkes eindringen.

Die Dicke des erzeugten Polymerfilmes kann geringer eingestellt werden als dies ohne Verwendung des Trägermaterials der Fall wäre. Der entstehende Schichtstoff aus textiler Unterlage und Celluloseacetatmembran wird wie üblich nachbehandelt und anschließend zum Zwecke der Strukturverdichtung der Aktivschicht 5 Minuten einer Behandlung mit Wasser von 90°C unterzogen (Temperung). Die zur Blockierung der Poren der Textilschicht eingebrachten Füllstoffe werden dabei im Verlauf der Nachbehandlung restlos wieder entfernt.

# BEST AVAILABLE COPY

## Beispiel 2

Das auf einer RL-Kettenwirkmaschine gefertigte dreifadensystemige Kettengewirke besteht aus Polyesterseide 5 tex mit 20 Elementarfäden. Die Maschinenfeinheit beträgt 28E. Die Einbindung der Polyesterseide erfolgt nach folgenden Parametern:

Bindung: Legeschiene 1 1-0/2-3//  
Legeschiene 2 1-2/1-0//  
Legeschiene 3 1-0/8-9//

Fadeneinlauf/480 Maschenreihen (mm):

Legeschiene 1 1570

Legeschiene 2 1320

Legeschiene 3 4140

Nach dem Waschen, Trocknen und Fixieren des Kettengewirkes wird dieses mit einer Flottenaufnahme von ca. 100% mit folgender Lösung imprägniert:

600 Teile eines modifizierten, mittelmolekularen, kalthärtenden Epoxidharzes.

60%ig gelöst in einem Gemisch aus aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

21 Teile Dipropylentriamin als Härter und

379 Teile eines Verdünnungsmittels aus aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Das Abdampfen der Lösungsmittel und das Aushärten des Harzes erfolgen durch Behandlung in einem Trockner bei 100–140°C innerhalb von 6–4 min. Die erhaltene Versteifung des Kettengewirkes zeichnet sich durch gute Permanenz bei einer Langzeit-Wasserlagerung aus.

Mit einer Pflatschwalze für die Rückenverfestigung von textilen Flächengebilden wird auf die mikroprofilierte Abseite des Kettengewirkes eine Mischung von 20 GT gefälltem Calciumcarbonat, 35 GT einer 10%igen Carboxymethylcellulose-Lösung, 2 GT Glycerol und 25 GT Wasser aufgetragen und mittels einer Egalisierungsrakel von der Warenbahn soviel abgestrichen, daß eine Trockenauflage von 120 g/m<sup>2</sup> resultiert. Nach der Trocknung wird das Kettengewirke mit dem zu ca. 90% des Querschnittes blockierten Porenanteil einer Filmgießanlage vorgelegt.

Als membranbildendes Polymer wird eine PUR-Lösung, die aus 1 Mol Dipropylenglykol, 2 Mol Diphenylmethandiisocyanat und 1 Mol Diaminodiphenylmethan, gelöst in Dimethylformamid, besteht, für den Gießprozeß verwendet. Die Polymerkonzentration beträgt 15%.

Die Weiterverarbeitung der Lösung erfolgt in analogen Schritten, wie in Beispiel 1 dargestellt. Die Entfernung des die Poren blockierenden Füllstoffes in der textilen Trägerschicht erfolgt durch eine intensiv geführte Nachbehandlung.

## Beispiel 3

Ebenfalls auf einer RL-Kettenwirkmaschine der Feinheit 28E wird ein dreifadensystemiges Kettengewirke aus Polyesterseide 7,6 tex mit 24 Elementarfäden hergestellt. Dabei kommt folgende Bindung zur Anwendung:

Legeschiene 1 1-0/2-3//

Legeschiene 2 1-0/0-1//

Legeschiene 3 1-2/1-0//

Der Fadeneinlauf/480 Maschenreihen beträgt:

Legeschiene 1 1840mm

Legeschiene 2 1320mm

Legeschiene 3 1450mm

Das gewaschene, getrocknete und fixierte Kettengewirke wird auf einem Appreturfoulard mit folgender Behandlungsflotte imprägniert und auf ca. 100% Flottenaufnahme abgequetscht:

450 g/l eines ca. 50%igen methylolierten Hexamethylolmelamins und

25 g/l eines Säuresenders, wie z. B. Magnesiumchlorid.

Nach dem Trocknen wird 3 min bei 160°C kondensiert.

Die Versteifung mittels Melaminharz weist ebenfalls eine gute Permanenz bei einer Langzeitbeanspruchung in Wasser auf. Auf einer 2-Strich-Beschichtungsanlage wird das chemisch versteifte Kettengewirke auf der mikroprofilierten Rückseite mit 2 Strichen versehen und getrocknet.

1 Strich: Lösung von 80 GT Carboxymethylcellulose in 90 GT Wasser

2 Strich: 35 GT einer 10%igen CMC-Lösung

20 GT Kaolin

20 GT Schwerspat

25 GT Wasser

Die Trockenauflage der Beschichtung liegt gesamt bei 195 g/m<sup>2</sup>.

Für die Applikation der polymeren Membranschicht wird eine Lösung von Cellulose-2,5-acetat in einem Gemisch aus 60% Aceton und 40% Formamid hergestellt. Die Lösung besitzt eine Polymerkonzentration von 15,2% und eine Viskosität von 9,6 PaS.

Die Weiterverarbeitung erfolgt in Analogie zu Beispiel 1.

Die nach diesen Ausführungsbeispielen erhaltenen textilen Schichtstoffe zeichnen sich insgesamt durch

Dimensionsbeständigkeit und hohe mechanische Stabilität gegenüber Verformung bei den angewendeten Arbeitsdrücken, gute Permanenz gegenüber Langzeitwassereinwirkung sowie in Abhängigkeit vom eingesetzten Polymer für die asymmetrische Membranschicht spezifische Stofftrenneigenschaften in Verbindung mit guter Permeablenleitungen aus.

Als Einsatzgebiet für den erfundungsgemäßen Schichtstoff gelten alle Stofftrennverfahren, bei denen durch Konvektion molekulare oder ionogene Lösungen bzw. Lösungen mit suspendierten Partikeln mit einem Durchmesser bis zu 1 µm an die Oberfläche des textilen Schichtstoffes gebracht werden und unter der treibenden Kraft eines hydrostatischen Drucks das Lösungsmittel und gewisse gelöste Komponenten durch die Schicht des membranbildenden Polymers hindurchtritt, während andere gelöste Stoffe von dieser Schicht mehr oder weniger quantitativ zurückgehalten werden. Der dabei anzuwendende hydrostatische Druck ist abhängig von der Spezifik der zu trennenden Lösung und liegt immer über dem osmotischen Druck der Lösung und erreicht bei 8 MPa die obere Grenze.